

## 明 細 書

### 光触媒部材

### 技術分野

- [0001] 本発明は、建築用ガラス、自動車用ガラス、ディスプレイ用ガラス、バイオチップ、ケミカルチップ、電子デバイス、光デバイス、ガラス繊維、ガラスフレークなどに関するものであり、特に、防汚、親水、防曇、有機物分解などの目的でこれらに光触媒を適用する応用分野に関する。

### 背景技術

- [0002] アナターゼ型の酸化チタンなどの光触媒は紫外線の照射によって有機物を分解する防汚効果、抗菌性および親水性を発揮することが知られている。また最近では可視光によって触媒機能を発揮する光触媒も注目されている。
- [0003] 酸化チタンの膜を形成し、その触媒活性を向上させる手段として、膜を形成する際、あるいは膜を形成した後に、大気中あるいは真空中などで熱処理を施すことにより、その結晶性などを向上させ光触媒活性を高めて実用に値する物とすることが開示されている。
- [0004] 特許文献1:特許第2517874号公報(第2頁～第4頁)。

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、このような熱処理を実施すると、光触媒の性能は向上するものの、その基材となっている材料や、その基材に既に形成されている別の機能性膜などが、この熱により変形や酸化、コロイド化などを起こし、その形状や光学特性などが劣化してしまうという問題がある。
- [0006] 特に樹脂基板や樹脂フィルム、耐熱性の低いガラスやその他の材料、また一般的に耐熱性の低い、銀などの材料を用いた熱線反射膜(いわゆるLow-E膜)などは熱処理の影響を受けやすく、これらを具備した基材に実用的な光触媒層を形成する場合に特に問題があった。
- [0007] 本発明は、上記の問題に鑑みてなされたものであり、熱処理を行わなくても実用に

値する光触媒部材を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するため、本発明者らは熱処理を施さなくても高活性な光触媒層を得る手段を鋭意検討した。その結果、ある特定の下地層上に光触媒層を形成することで、一貫して低温のプロセスであっても、高活性な光触媒層が得られることを発見した。具体的には耐熱性の低い要素を含む基材に結晶性ジルコニウム化合物、とりわけ単斜晶系ジルコニウム化合物を主成分とする下地層を非加熱で成膜し、その後結晶相から構成される酸化チタンを主成分とする光触媒層が非加熱で形成される。
- [0009] 上記基材は、耐熱性の低いガラス、耐熱性の低い金属、樹脂基体、樹脂フィルム、有機無機複合体基体などを用いてもいいし、非耐熱性薄膜を有するものでもよい。本発明は700℃以下の耐熱温度の基材に適用できるが、特に、本発明の効果が享受できる500℃以下、さらには、従来技術では高活性な光触媒層の形成が困難となる300℃以下の耐熱温度の基材に有効に適用できる。なお耐熱温度とは、この温度で30分間大気中にて熱処理し、光学透過率、反射率、形状に5%以上の変化がない上限温度をさす。
- [0010] また、上記非耐熱性薄膜としては、例えば、銀を使用した熱線反射膜、若しくは誘電体層／銀層／誘電体層の積層膜を使用した熱線反射膜、若しくは誘電体層／銀層／誘電体層／銀層／誘電体層の積層膜を使用した熱線反射膜等が挙げられる。
- 上記積層膜を形成するに当たり、後の工程で生じるプラズマから銀層を保護するために、銀層の成膜直後にZn, Ti, Sn, Nbなどからなる犠牲層を設けてもよい。
- [0011] また、本発明に係る光触媒部材は、基材表面に珪素、錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物、及び窒化物を主成分とする剥離防止層を設けることができる。この剥離防止層の上に結晶性の下地層を介して光触媒層が形成され、更に上記下地層と光触媒層との間にはデッドレイヤー（柱状粒子構造が認められないアモルファス層）が実質的に存在しない構成である。なお、上記の剥離防止層の厚みは2nm～200nmであり、好ましくは5nm～50nmである。剥離防止層の厚みが2nmより薄いと、膜剥離や欠点の発生の抑制効果が充分ではなく好ましくない。またこれが200nmより厚くなっても、前記膜剥離や欠点の発生の抑制効果が大きく向上することはないの

で、経済的観点から、剥離防止層の厚みの上限は200nmが好ましい。剥離防止層の厚みが5nmより厚いと、水に対する遮断効果がより大きくなり、より好ましい。また50nmを超えると、非晶質膜の応力が大きくなり、剥離しやすいので、剥離防止層の厚みのさらに好ましい上限は50nmである。

[0012] また、本発明に係る光触媒部材の一形態は、基材表面に結晶性の下地層を介して光触媒層が形成され、また、基材はフロートガラス法で作製したガラス基板であり、かつこのガラス基板の非耐熱性薄膜を含む面または、その面とは反対側の面の上に前記下地層が設けられる。

[0013] 結晶性の下地層を設けることによって、光触媒層の結晶性を向上させることができ、光触媒層表面を高速に超親水化することができる。さらに、基材と結晶性下地層との間に剥離防止層を設けることによって、基材からの下地層の剥離や欠点の発生を抑制することができる。

[0014] 上記剥離防止層は、表面からの塩素イオンや水分を遮断し、これらイオンや分子がガラス基板(基材)まで到達するのを防ぎ、基板からの下地層の剥離を抑制できる。また、外界からの炭酸ガスや水分とガラス基板のアルカリ成分とが反応して、ヤケや欠点となるのを防ぐことができる。

[0015] 上記光触媒層の厚みは1nm〜1000nmが好ましい。1nmより薄いと膜の連続性が悪く光触媒活性が十分でなく、1000nmより厚いと光触媒膜の奥まで励起光(紫外線)が届かず、膜厚を大きくしてももはや光触媒活性は大きくならない。特に、1nm〜500nmの範囲では下地層の効果が大きく観測される。即ち、同じ膜厚で比較した場合、下地層がない場合よりも光触媒活性が大きく観察されたので、1nm〜500nmの範囲が更に好ましい。

[0016] 光触媒層の厚みを1nm〜1000nmと薄くしても、光触媒層を構成する粒子が下地層との界面から光触媒層表面まで連続的に形成されていれば、結晶成長が進んでおり、光触媒活性を十分に発揮できる。

[0017] 光触媒層を構成する粒子の基板と平行な方向の幅は5nm以上であることが好ましい。これは粒子幅が5nmより小さいと結晶性が低く、光触媒活性が十分でないことによる。

- [0018] 下地層としては、前記単斜晶系酸化ジルコニウムその他、窒素が微量添加された酸化ジルコニウム、酸窒化ジルコニウム、ニオブ(Nb)を0.1〜10atm%添加した酸化ジルコニウムが好ましく用いられる。特にニオブを添加したターゲットを用いてスパッタする場合には、アーキングの発生とそのための不本意なパワー制御及びそれによる成膜レートの低下を防止できる。
- [0019] また、光触媒層としては正方晶系酸化チタンが好ましく用いられるが、特にアナターゼ型酸化チタンは光触媒活性が高いので好ましく用いられる。アナターゼ型酸化チタンの他、ルチル型酸化チタン、チタンと錫の複合酸化物、及びチタンと錫の混合酸化物、窒素が微量添加された酸化チタンや、酸窒化チタンが好ましく用いられる。
- [0020] 下地層の厚みは、1nm以上500nm以下が好ましい。1nmより薄いと下地層の膜としての連続性がなくなり、島状になり耐久性が低下するので好ましくない。更に500nmより厚くても、光触媒層への影響はあまり変わらないので、膜厚を大きくすることが、経済的な無駄となり好ましくない。さらに好ましい下地層の厚みは2〜50nmである。2nmより薄いと、下地層の結晶性が低く、光触媒層の結晶成長促進効果が小さい。50nmより厚いと、膜厚変動に対する光学的特性(色調、反射率)の変動が大きくなるので、好ましくない。
- [0021] 上記非耐熱性薄膜、下地層および光触媒層の形成方法としては、液相法(ゾルゲル法、液相析出法、スプレー法、パイロゾル法)、気相法(スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法)など、何れの方法でも良く、下地層による光触媒層の結晶性向上効果が認められるが、結晶成長を伴うので、本発明において特に大きな効果が認められるスパッタリング法や蒸着法などの気相法がさらに適当である。
- [0022] また、上記光触媒層の表面に親水性を有する薄膜を形成することで親水効果を高めることができる。親水性を有する薄膜は、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化物が好ましい。これらのうち酸化珪素が、親水性向上効果と耐久性の観点から、さらに好ましく用いられる。親水性を有する薄膜は、多孔質状であることが好ましい。多孔質状であることで、保水効果が高まり、親水性の維持性能が高まるばかりでなく、紫外線照射によって光触媒層表面で発生した活性酸素等の活性種が孔を通して物品の表面まで

到達できるので、光触媒層の光触媒活性を大きく損なうことがないからである。

- [0023] 多孔質状の親水性薄膜を形成する方法としては、液相法(ゾルゲル法、液相析出法、スプレー法、ゾルゲル法)や気相法(スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法)が用いられる。一般に知られているゾルゲル法を適用すれば、多孔質状の薄膜が簡単に作製できるが、ゾルゲル法の原料液中に有機高分子や高級アルコールを添加することで、さらに容易に多孔質の薄膜を得ることができる。スパッタリング法などの気相法では、スパッタ時のガス圧を上げる、ガス中の酸素の量を減らす等、酸化物のダングリングボンドを増やすように成膜条件を調整することで、多孔質状の薄膜を作製することができる。
- [0024] 上記親水性を有する薄膜の厚みは、1nm以上30nm以下が好ましい。1nmより薄いと、親水性の付与が十分でなく、30nmより厚いと光触媒層の光触媒活性を損なうので、好ましくない。また、この厚みのさらに好ましい範囲は、1nm以上20nm以下である。この範囲で、光が当たらない時の親水性維持性能が高い。
- [0025] ジルコニウム化合物下地層を、特に減圧雰囲気中で蒸着法やスパッタリング法などにて成膜する場合、低温であってもそれ自体が単斜晶系をはじめとする結晶性の薄膜となる。この結晶性の下地層がその上に形成される酸化チタンをはじめとする光触媒の膜の成長に対し、1種のシード(種)層の役割を果たすため、加熱しなくても、結晶性の高い光触媒層が容易に得られる。光触媒層として酸化チタンを用いた場合、アナターゼ型結晶に成長する 경우가多く、この方法により非常に高活性な光触媒層を非加熱で得ることができる。
- [0026] このように、本発明によれば、非加熱で、高い光触媒活性を有する光触媒層を耐熱性の低い基材上や薄膜上にも形成することができ、耐熱性の低い部材との組み合わせも可能となる。また、均一加熱や、加熱冷却時の破損抑制が難しいガラスをはじめとする大きなサイズの基材への成膜にも適用できる。

#### 発明の効果

- [0027] 以上に説明したように本発明によれば、基材表面に結晶性ジルコニウム化合物を主成分とした下地層を介して光触媒層が形成され、前記下地層が前記光触媒層の結晶性を高め、光触媒活性を向上させるので、光触媒層形成後の熱処理が不要とな

る。よって建築用の窓ガラス、ディスプレイ用ガラス板、DNA分析用のガラス基板、情報携帯機器、衛生設備、医療設備、電子機器、生体・医療用の検査チップ、水素・酸素発生装置用材料などのあらゆる部材に対して、特に耐熱性が低い部材に高い光触媒活性及び防汚性を付与することができ、これまで容易に得ることができなかった非耐熱性部材と高い光触媒活性を有する光触媒層の組み合わせも可能となる。

- [0028] また、均一加熱や、加熱冷却時の破損抑制が難しいガラスをはじめとする大きなサイズの基材への製膜にも適用できる。

#### 図面の簡単な説明

- [0029] [図1]本発明に係る光触媒部材の具体例の断面図  
[図2]本発明に係る光触媒部材の具体例の断面図  
[図3]本発明に係る光触媒部材の具体例の断面図

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0030] 以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。ここで、図1乃至図3は本発明に係る光触媒部材の具体例を示す断面図であり、図1に示す具体例では、基材であるガラス板表面に形成された非耐熱性薄膜とは反対の面の表面に下地層として単斜晶系 $\text{ZrO}_2$ 層を形成し、更にその上に光触媒層として結晶性の $\text{TiO}_2$ 層を形成している。なお、図示しないが、基板と下地層との間に剥離防止層を形成してもよいし、結晶性の $\text{TiO}_2$ 層の上に親水性を高めるために多孔質状の $\text{SiO}_2$ 層を形成してもよい。
- [0031] 図2に示す具体例では、基材であるガラス板表面に、非耐熱性薄膜、下地層としての単斜晶系 $\text{ZrO}_2$ 層、光触媒層として結晶性の $\text{TiO}_2$ 層をこの順番で形成している。なお、図示しないが、基板と下地層との間に剥離防止層を形成してもよいし、結晶性の $\text{TiO}_2$ 層の上に親水性を高めるために多孔質状の $\text{SiO}_2$ 層を形成してもよい。
- [0032] 図3に示す具体例では、非耐熱性の基材である基板表面に下地層として単斜晶系 $\text{ZrO}_2$ 層を形成し、この単斜晶 $\text{ZrO}_2$ 層の上に更に光触媒層として結晶性の $\text{TiO}_2$ 層を形成している。なお、図示しないが、基板と下地層との間に剥離防止層を形成してもよいし、結晶性の $\text{TiO}_2$ 層の上に親水性を高めるために多孔質状の $\text{SiO}_2$ 層を形成してもよい。

[0033] 上記非耐熱性薄膜、 $\text{ZrO}_2$  層、 $\text{TiO}_2$  層及び $\text{SiO}_2$  層はスパッタリング法で形成される。非耐熱性薄膜としては、誘電体層／銀層／誘電体層／銀層／誘電体層のような多層膜が例示される。

[0034] 以下の表1及び表2には、実施例1〜4の非耐熱性薄膜と、下地層、光触媒層及び剥離防止層の構成、光触媒特性および光学特性の評価結果をまとめた。なお、比較として、比較例1〜6の熱処理工程と、光触媒層及び剥離防止層の形成方法、光触媒特性及び光学特性の評価結果も示している。

[0035] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
熱処理		なし	なし	なし	なし
膜構成	光触媒層	$\text{TiO}_2$ アナターゼ 5nm厚	$\text{TiO}_2$ アナターゼ 20nm厚	$\text{TiO}_2$ アナターゼ 10nm厚	$\text{TiO}_2\text{:Nb}$ アナターゼ 10nm厚
	下地層	$\text{ZrO}_2$ 単斜晶 5nm厚	$\text{ZrO}_2$ 単斜晶 10nm厚	$\text{ZrO}_2$ 単斜晶 10nm厚	$\text{ZrO}_2$ 単斜晶 10nm厚
	剥離防止層	$\text{SiO}_2$ 非晶質 5nm厚			$\text{SiO}_2$ 非晶質 10nm厚
	非耐熱性薄膜			ITO 40nm厚 Ag 10 nm厚 ITO 45nm厚	
	基板	ソーダライムガラス	アクリル樹脂	PETフィルム	薄板ソーダライムガラス
	非耐熱性薄膜	ZnO 40nm厚 Ag 10nm厚 ZnO 80nm厚 Ag 10nm厚 ZnO 40nm厚			
可視光透過率(%)		72	90	79	90
可視光透過率評価		○	○	○	○
光触媒 活性評価	評価	○	◎	◎	○
	UV照射前	50°	51°	50°	55°
	UV照射後	10°	6°	8°	13°
熱処理による影響 評価		熱処理工程なし ○	熱処理工程なし ○	熱処理工程なし ○	熱処理工程なし ○

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
熱処理		なし	400°C, 30分 大気中	なし	350°C, 30分 大気中	なし	600°C, 30分 大気中
	光軸媒層	TiO <sub>2</sub> アナターゼ 5nm厚	TiO <sub>2</sub> アナターゼ 5nm厚	TiO <sub>2</sub> アナターゼ 20nm厚	TiO <sub>2</sub> アナターゼ 20nm厚	TiO <sub>2</sub> :Nb 非晶質 10nm厚	TiO <sub>2</sub> :Nb 非晶質 10nm厚
	下地層						
	剥離防止層	SiO <sub>2</sub> 非晶質 5nm厚	SiO <sub>2</sub> 非晶質 5nm厚			SiO <sub>2</sub> 非晶質 5nm厚	SiO <sub>2</sub> 非晶質 5nm厚
	非耐熱性 薄膜						
膜構成		ソーダライムガラス	ソーダライムガラス	アクリル樹脂	アクリル樹脂	ソーダライムガラス	ソーダライムガラス
非耐熱性 薄膜		ZnO 40nm厚 Ag 10nm厚 ZnO 80nm厚 Ag 10nm厚 ZnO 40nm厚	ZnO 40nm厚 Ag 10nm厚 ZnO 80nm厚 Ag 10nm厚 ZnO 40nm厚				
	可視光透過率(%)	73	54	92	75	93	92
	可視光透過率評価	○	×	○	×	○	○
	光軸媒 活性評価	×	○	×	○	×	○
	UV照射前 UV照射後	55° 55°	55° 11°	53° 53°	53° 15°	55° 55°	55° 19°
熱処理による影響 評価		熱処理工程なし ○	銀腐劣化 ×	熱処理工程なし ○	アクリル樹脂黄変 ×	熱処理工程なし ○	基板変形 ×

[0036] (実施例1)

インライン型マグネトロンスパッタリング装置を用いて、縦1m×横1m、厚さ3mmのソーダライムガラス基板上に、酸化亜鉛層と銀層を交互に積層し、基板／酸化亜鉛



層40nm／銀層10nm／酸化亜鉛層80nm／銀層10nm／酸化亜鉛層40nmの構成の多層膜を形成した。酸化亜鉛層は、アルミニウムを添加した酸化亜鉛ターゲットを用い、また銀層は銀ターゲットを用い、それぞれ、減圧アルゴン雰囲気中、非加熱にて形成した。この酸化亜鉛と銀の多層膜は熱線反射機能を有するが耐熱性は低く、前記定義の耐熱温度は150℃であり、この耐熱温度を越える温度に曝されると銀が凝集して黒化してしまう。

[0037] 次に上記工程と連続して同じインライン型マグネトロンスパッタリング装置内の後段のチャンバー内(アルゴンと酸素の等量混合雰囲気、0.93Pa)で、このソーダライムガラス基板の上記酸化亜鉛と銀の多層膜(非耐熱性薄膜)とは反対側の面に、酸化珪素層5nm／単斜晶系酸化ジルコニウム層5nm／アナターゼ型酸化チタン層5nmをこの順で形成した。それぞれの膜は、珪素ターゲット、ジルコニウムターゲット、チタンターゲットを用いて、非加熱の反応性スパッタリング法により形成した。

[0038] これによりソーダライムガラス基板の片面に酸化亜鉛と銀の多層膜からなる熱線反射膜が、その反対面に光触媒層が形成された非耐熱性機能を有する光触媒ガラスを得た。この際、加熱工程を一切経なかったため、銀の凝集は起こらず、可視光透過率の高い物品が得られた。可視光透過率の測定結果を表1に示す。可視光透過率は、D65光源を使用して、JIS R3106記載の「板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法」に準じて測定した。

[0039] また、光触媒層の光触媒活性を、親水性化性能の指標で評価した。光触媒層の成膜後、光の当たらない暗所に多層膜物品を14日間放置し、大気中のハイドロカーบอนを表面に堆積させ、表面の親水性を低下させた。その後、ブラックライトを用いて、酸化チタン層表面に1mW/cm<sup>2</sup>強度の紫外線を1時間照射し、照射後の水滴接触角にて、以下の評価を行なった。

水滴接触角(°)	光触媒活性評価
0-9	◎(優)
10-19	○(良)

20～29	△(劣)
30以上	×(悪)

---

[0040] 上記物品の酸化チタン層の光触媒活性を評価した結果、良好な性能を示した。

[0041] このソーダライムガラス基板の熱線反射膜が形成された側を内側として、別のソーダライムガラスとこのガラスとにより、複層ガラス加工処理を施し、屋外側ガラスの内面に熱線反射膜が、屋外側ガラスの外面に光触媒防汚膜が形成された防汚機能つき熱線反射型複層ガラスを得た。

[0042] (実施例2)

インライン型マグネトロンスパッタリング装置を用いて、縦1m×横1m、厚さ3mmの亚克力樹脂基板上に、単斜晶系酸化ジルコニウム層10nm／アナターゼ型酸化チタン層20nmを形成した。それぞれの膜は、ジルコニウムターゲット、チタンターゲットを用いて、アルゴンと酸素の等量混合雰囲気(0.93Pa)中、非加熱の反応性スパッタリング法により形成した。

[0043] アクリル樹脂は、耐熱性が低く前記定義の耐熱温度は230℃である。この温度より高い温度に曝されると黄色に着色する。上記光触媒層成膜工程では、加熱工程を一切使用しなかったため、アクリル樹脂基板は黄変せず、成膜前後のアクリル樹脂の光学特性は全く変化しなかった。

[0044] この非耐熱性の光触媒ガラス基板は、ディスプレイ用基板として用いることができる。

[0045] (実施例3)

インライン型マグネトロンスパッタリング装置を用いて、縦1m×横1m、厚さ3mmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム基板上に、インジウム錫酸化物(ITO)層と銀層を交互に積層し、基板／ITO層45nm／銀層10nm／ITO層40nmの構成の多層膜を得た。ITO層はITOターゲットを用い、また銀層は銀ターゲットを用い、減圧アルゴン雰囲気中、非加熱にて形成した。このITOと銀の多層膜は熱線反射機能を有するが耐熱性は低く、前記定義の耐熱温度は150℃であり、この耐熱温度を越える温度に曝されると銀が凝集して黒化してしまう。また、PETフィルム自体も、耐熱温

度は180℃であり、この温度を越えると軟化変形が著しい。

[0046] 次に上記工程と連続して同じインライン型マグネトロンスパッタリング装置内の後段のチャンバー内(アルゴンと酸素の等量混合雰囲気、0.93Pa)で、このITOと銀の多層膜の上に、単斜晶系酸化ジルコニウム層10nm/アナターゼ型酸化チタン層10nmをこの順で形成した。それぞれの膜は、ジルコニウムターゲット、チタンターゲットを用いて、非加熱の反応性スパッタリング法により形成した。得られた物品の酸化チタン層は非常に高い光触媒活性を有していた。

[0047] PETフィルム基板及び銀層は、耐熱性の低い要素を含むが、前記成膜工程では、加熱工程を一切使用しなかったため、これらの劣化は認められず、光学特性が良好な物品が得られた。

この光触媒基板は、電磁遮蔽機能を有する防汚フィルムとして用いることができる。

[0048] (実施例4)

インライン型マグネトロンスパッタリング装置を用いて、縦1m×横1m、厚さ1mmの薄板ソーダライムガラス基板上に、酸化珪素層10nm/単斜晶系酸化ジルコニウム層10nm/ニオブドーパアナターゼ型酸化チタン層10nmを形成した。酸化珪素層及び単斜晶系酸化ジルコニウム層は、それぞれ珪素ターゲット、ジルコニウムターゲットを用いて、アルゴンと酸素の等量混合雰囲気(0.93Pa)中で、非加熱の反応性スパッタリング法にて形成した。また、Nbドーパアナターゼ型酸化チタン層は、チタン-ニオブ酸化物ターゲットを用いて、アルゴン雰囲気(0.93Pa)中で、非加熱のスパッタリング法にて形成した。得られた物品のニオブ酸化チタン層は良好な光触媒活性を有していた。

[0049] 厚さ1mmの薄板ソーダライムガラス基板は、高温に曝されると変形し易く、前記定義での耐熱温度は500℃である。前記成膜では、加熱工程を経ることがないので、成膜前後で基板の変形は全く認められなかった。

この光触媒基板は、バイオケミカルチップとして用いることができる。

[0050] (比較例1)

酸化ジルコニウム層を形成しなかった以外は、実施例1と同じ条件にて各膜の成膜を行なった。得られた物品は、可視光透過率が73%と高く優れていたが、一方で酸

化チタン層の光触媒活性の評価は「×」となった。

[0051] (比較例2)

比較例1の物品を、大気中にて400℃で30分間加熱し、酸化チタン膜の熱処理を行なった。この熱処理後、光触媒活性の評価は「○」となったが、熱線反射膜の銀が凝集して可視光透過率が低下した(加熱前73%から、加熱後54%に低下)。

[0052] (比較例3)

酸化ジルコニウム層を形成しなかった以外は、実施例2と同じ条件にて各膜の成膜を行なった。得られた物品の酸化チタン層の光触媒活性を評価した結果、評価は「×」であった。

[0053] (比較例4)

比較例3の物品を、大気中にて350℃で30分間加熱し、酸化チタン膜の熱処理を行なった。この熱処理後、光触媒活性の評価は「○」となったが、基板のアクリル樹脂が黄変して可視光透過率が低下した(加熱前92%から、加熱後75%に低下)。

[0054] (比較例5)

酸化ジルコニウム層を形成しなかった以外は、実施例4と同じ条件にて各膜の成膜を行なった。得られた物品の酸化チタン層の光触媒活性を評価した結果、評価は「×」となった。

[0055] (比較例6)

比較例5の物品を、大気中にて600℃で30分間加熱し、酸化チタン膜の熱処理を行なった。この熱処理後、光触媒活性の評価は「○」となったが、基板が大きく変形してしまい商品として使用できないことがわかった。

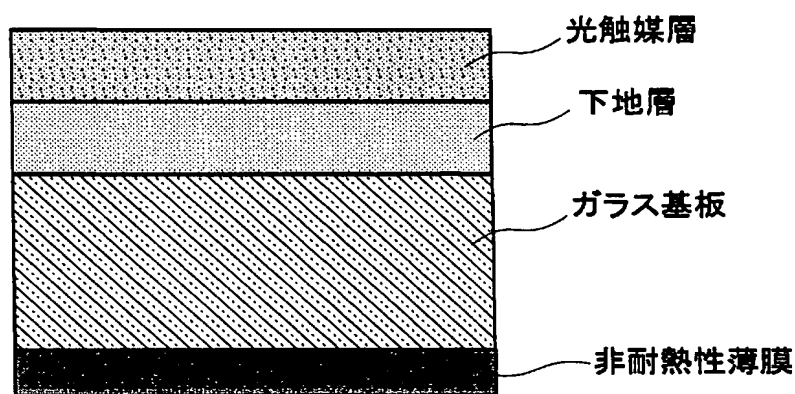
## 請求の範囲

- [1] 基材表面に下地層を介して光触媒層が形成され、前記下地層は結晶性ジルコニウム化合物を主成分とし、前記光触媒層は結晶相から構成され、且つ前記基材は耐熱性の低い要素を含むことを特徴とする光触媒部材。
- [2] 前記結晶性ジルコニウム化合物は単斜晶系酸化ジルコニウム結晶を含むことを特徴とする請求項1に記載の光触媒部材。
- [3] 前記基材は、耐熱性の低いガラスであることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒部材。
- [4] 前記基材は、樹脂基体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒部材。
- [5] 前記基材は、樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒部材。
- [6] 前記基材は、有機無機複合体基体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒部材。
- [7] 前記基材は、耐熱性の低い金属であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒部材。
- [8] 前記基材は非耐熱性薄膜を含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の光触媒部材。
- [9] 前記非耐熱性薄膜は、銀を使用した熱線反射膜であることを特徴とする請求項8に記載の光触媒部材。
- [10] 前記非耐熱性薄膜は、誘電体層／銀層／誘電体層の積層膜を使用した熱線反射膜であることを特徴とする請求項9に記載の光触媒部材。
- [11] 前記非耐熱性薄膜は、誘電体層／銀層／誘電体層／銀層／誘電体の積層膜を使用した熱線反射膜であることを特徴とする請求項9に記載の光触媒部材。
- [12] 前記基材は、耐熱温度が700℃以下であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項に記載の光触媒部材。
- [13] 前記基材は、耐熱温度が500℃以下であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項に記載の光触媒部材。
- [14] 前記光触媒層はチタン化合物を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至13のい

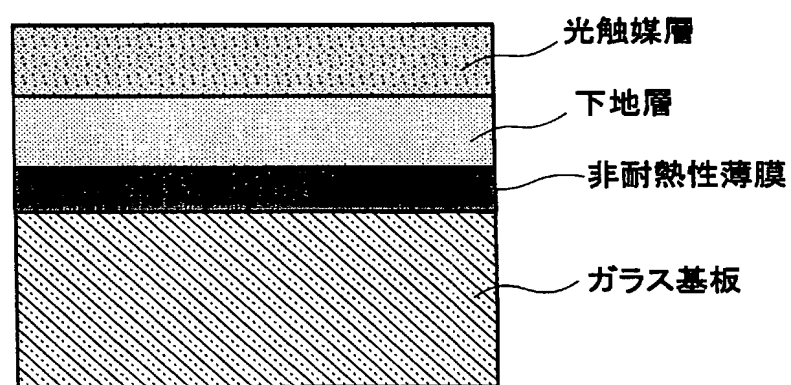
ずれか1項に記載の光触媒部材。

- [15] 前記チタン化合物は正方晶系酸化チタンであることを特徴とする請求項14に記載の光触媒部材。
- [16] 前記チタン化合物はアナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする請求項14又は15に記載の光触媒部材。
- [17] 前記非耐熱性薄膜と下地層と光触媒層とが気相法にて形成されることを特徴とする請求項1乃至16のいずれか1項に記載の光触媒部材。
- [18] 前記気相法はスパッタリング法であることを特徴とする請求項17に記載の光触媒部材。

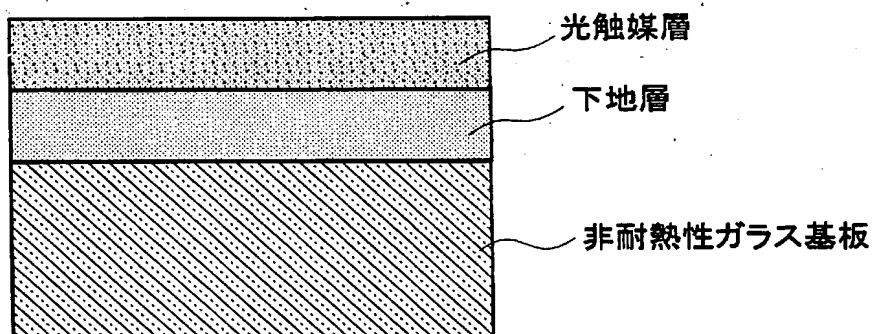
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008022

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J35/02, 21/06, 37/02, C03C17/34, B32B9/00, C23C28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C03C15/00-23/00, B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/40417 A2 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 23 May, 2002 (23.05.02), Claims 35 to 37; column 3, lines 16 to 23; column 6, line 32 to column 7, line 3; column 11, lines 1 to 35; column 13, lines 19 to 24; examples 11 to 12, 37 & JP 2004-513864 A & US 2002/0045073 A1	1-17
A	JP 2002-030417 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 31 January, 2002 (31.01.02), (Family: none)	1-17
A	JP 10-278165 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
23 August, 2004 (23.08.04)

Date of mailing of the international search report  
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/008022

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 B01J35/02, 21/06, 37/02, C03C17/34  
B32B9/00, C23C28/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 B01J21/00-38/74, C03C15/00-23/00  
B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/40417 A2 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 2002.05.23 請求項35-37, 第3欄第16-23行, 第6欄第32行-第7欄第3行, 第11欄第1-35行, 第13欄第19-24行, 実施例11-12, 37 & JP 2004-513864 A & US 2002/0045073 A1	1-17
A	JP 2002-030417 A (日本原子力研究所) 2002.01.31 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 10-278165 A (旭硝子株式会社) 1998.10.20 (ファミリーなし)	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.08.2004

国際調査報告の発送日

07.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4G

3343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416